

R e f e r a t e

(zu No. 19; ausgegeben am 8. Januar 1894).

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber künstliche Trona, von B. Reinitzer (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 573—575). Verf. weist auf folgenden Thatbestand hin: Im Jahre 1887 untersuchte er ein in der Ammoniaksodafabrik Ebensee erhaltenes Product, welches nach den Messungen von Zepharovich krystallographisch mit der natürlichen Trona identisch war, und fand, dass dieses Salz die Zusammensetzung des Urao, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, und nicht die aus Klaproth's Analyse gefolgerte Formel $\text{Na}_4\text{H}_2(\text{CO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ besass. Der aus diesem Befunde gezogene Schluss, dass die letztere Formel irrhümlich sei, und Trona und Urao identisch seien, konnte aus Mangel an Krystallen von natürlicher Trona nicht geprüft werden, erst spätere Untersuchungen von T. M. Chatard haben diese Folgerung bestätigt. Cl. Winkler, dessen in einer Mittheilung über künstliche Mineralien gemachte Angaben dem obigen Thatbestande nicht ganz Rechnung trugen, erklärt (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 599), mit demselben unbekannt gewesen zu sein, als er seinerseits zu dem gleichen Resultate gelangte wie Reinitzer.

Foerster.

Siliciumkohlenstoff (Carborundum), von O. Mühlhäuser (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 637—646 und *Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 5, 105—125). Es wird das von E. G. Acheson ausgearbeitete Verfahren der Herstellung von Siliciumkohlenstoff aus Kieselsäure und Kohle im elektrischen Ofen genau beschrieben. Ueber die Analyse dieses Stoffes s. *diese Berichte* 26, Ref. 948. Das Volumgewicht des Kohlenstoffsiliciums wurde etwas abweichend von Moissan's Angabe (*diese Berichte* 26, Ref. 765) zu 3,22 bei 15° gefunden; auch ergab sich, dass das Kohlenstoffsilicium an der Luft nicht ganz unverbrennlich ist, sondern nur sehr langsam verbrennt.

Foerster.

Verfahren zur Herstellung von Ferricyansalzen [vorläufige Mittheilung], von G. Kassner (*Chem. Ztg.* 17, 1712—1713). Bei seinem Verfahren zur Herstellung von Ferricyankalium (*diese Berichte* 24, Ref. 193) aus dem Ferrocyankalium mittels bleisuren Kalks verwandelt Verf. auch das nebenher entstehende Kaliumcarbonat durch nachträglichen Zusatz von Ferricyanalcium in rothes Blutlaugensalz. Das Ferricyanalcium wird in Lösung aus Ferrocyanalcium nach einem ganz ähnlichen Verfahren gewonnen wie das entsprechende Kaliumsalz.

Foerster.

Ein krystallinisches wolframsaures Chromoxyd, von E. F. Smith und H. L. Dieck (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 5, 13—14). Wird Kaliumbichromat mit Wolframsäure bei möglichst niedriger Temperatur bis zur Beendigung der Gasentwicklung zusammengeschnitten, die Schmelze mit Wasser aufgenommen und der Rückstand mit Natronlauge und Ammoniak ausgewaschen, so hinterbleibt ein Gemenge von braunen und grünen Nadelchen, welche dem orthorhombischen System angehören. Nur die letzteren werden von Königswasser gelöst, und die nun zurückbleibenden braunen Krystalle, welche am besten durch Schmelzen mit Natriumcarbonat und Salpeter aufgeschlossen werden, haben die Zusammensetzung $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{WO}_3$.

Foerster.

Ueber hexametaphosphorsaure Salze, von H. Lüdert (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 5, 15—41). Wenn man Metallsalzlösungen mit einer Lösung des aus dem Phosphorsalz gewonnenen Natriumhexametaphosphates fällt, so haben die entstehenden Niederschläge oft keine einheitliche und der Formel der Metaphosphate genau entsprechende Zusammensetzung. Wendet man jedoch eine Lösung von dem reinen Natriumhexametaphosphat an, welches aus saurem Natriumpyrophosphat (vergl. v. Knorre, *diese Berichte* 26, Ref. 160) hergestellt ist, so erhält man die Hexametaphosphate mit der von der Theorie verlangten Zusammensetzung. Das Silber-, Blei-, Baryum-, Strontium- und Mercurosalz der Hexametaphosphorsäure sind flockige Niederschläge; harzige Beschaffenheit kommt dem Kupfer-, Kalk-, Mangan-, Ferro-, Nickel- und Mercurosalz zu. Von den letzteren sind einige, z. B. das Nickel- und das Kupfersalz, in Wasser verhältnismäßig löslich. Durch heißes Wasser werden die Hexametaphosphate leicht in Pyrophosphate übergeführt; an Stelle des Ferrihexametaphosphates wird schon in der Kälte alsbald das entsprechende Pyrophosphat gefällt.

Foerster.

Ueber die Einwirkung verschiedener Gase auf metallisches Molybdän und metallisches Wolfram, von E. F. Smith und V. Oberholtzer (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 5, 63—68). Durch Kohlenoxyd oder Ammoniakgas werden Molybdän und Wolfram bei Rothgluth nicht verändert. Wird Phosgen über Molybdän geleitet, so

findet bei 150—200° Reaction statt, und es entsteht ein dunkelrother Dampf, welcher zu einer an der Luft fest werdenden Gallerte sich condensirt. Die Substanz enthält Kohlenoxyd als wesentlichen Bestandtheil und ist vermuthlich ein Gemenge von MoOCl_4 und MoCOCl_4 : die weitere Untersuchung dieser Reaction dürfte daher interessante Beziehungen zwischen dem Platin (vergl. *diese Berichte* 24, 2291 u. 2424) und dem Molybdän kennen lehren. Wolfram verwandelt sich im Strome von Phosgen gas in ein aus orangefarbenen Nadeln bestehendes Sublimat, welches, im Stickstoffstrome umsublimirt, einen Rückstand von Kohlenstoff hinterliefs und sich als WOCl_4 erwies. Im Dampf von Chlorschwefel geben Molybdän und Wolfram complicirt zusammengesetzte, chlor- und schwefelhaltige Sublimate. Foerster.

Ueber die Verdampfungsgeschwindigkeit von Körpern in verschiedenen Atmosphären, von R. D. Phookan (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 5, 69—74). Verf. hatte früher gefunden (*diese Berichte* 25, Ref. 852), dass Dämpfe sich von Gasen in ihrer Wirkung auf die Verdampfungsgeschwindigkeit von Körpern insofern unterscheiden, als ein Körper in Atmosphären aus verschiedenen Dämpfen immer mit der gleichen Schnelligkeit verdampft, während die Verdampfungsgeschwindigkeit in Gasen sich mit deren Dichte ändert. Dies Resultat ist auch durch neue Versuchsreihen, bei welchen mancherlei etwa wirksame Fehlerquellen noch vermieden wurden, durchaus bestätigt worden. Es wurde wieder Propylalkohol angewandt; 0.026 g desselben verdampften bei 100° in Atmosphären der Dämpfe von Methylalkohol, Aether, Chloroform, Perchlormethan, sowie in Wasserstoff während 13 bis 14 Sekunden, in Luft während 23, in Kohlensäure während 26 bis 27 Sekunden. Der Grund dieser merkwürdigen Erscheinung wurde nicht erkannt. Foerster.

Zur Kenntniss der Schwefelverbindungen des Thoriums, I., von G. Krüss und C. Volk (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 5, 75—79). Ausser dem von Berzelius zuerst beschriebenen, gelben Schwefelthorium findet sich in der Litteratur auch ein schwarzes Thoriumdisulfid von Chydenius beschrieben, welcher diese Verbindung darstellte, indem er Thorerde in einem mit Schwefelkohlenstoff beladenen Wasserstoffstrom auf Weissgluth erhitzte. Seine Angaben aber sind insofern irrthümlich, als die schwarze Farbe seines Präparates von Kohlenstoff herrührt, welcher durch Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs sich niedergeschlagen hatte; ein schwarzes Thoriumsulfid existirt nicht. Auch zeigen die Analysen, dass weder nach Abzug der Kohle in dem Chydenius'schen Thoriumsulfid, noch in dem gelben Sulfid, welches durch Erhitzen von Kaliumthoriumchlorid im Schwefelwasserstoffstrom entsteht, Thoriumdisulfid vorliegt; wahrscheinlicher ist in beiden Fällen die Bildung von Thoriumsulfür, ThS , oder Thoriumsulfür, ThOS . Foerster.

Zur Kenntniss der wasserlöslichen Form des Goldpurpurs, von E. A. Schneider (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 5, 80—83). Stellt man nach den Vorschriften von Müller (*diese Berichte* 18, Ref. 48) eine Legirung von Gold, Zinn und Silber her und behandelt sie mit starker Salpetersäure, so zerfällt sie zu einem schwarzen Pulver. Dieses löst sich in Ammoniak auf; unterwirft man diese Lösung bis zum Verschwinden des Ammoniaks der Dialyse, so erhält man eine prächtig rubinrothe, wässrige Lösung des Goldpurpurs von verhältnissmässig grosser Beständigkeit. Eine solche enthielt 0.58 g Au, 5.405 g SnO_2 in 1 l. Diese Lösung lässt sich ziemlich weit eindampfen; sie wird durch Salzlösungen, sowie durch verdünnte Säuren gefällt, nicht aber durch concentrirte Schwefelsäure oder Salzsäure. Wird die letztere Lösung dialysirt, so hinterbleibt feinvertheiltes Gold. Die Lösung des Goldpurpurs muss daher als ein Gemenge der Hydrosole des Goldes und der Zinnsäure betrachtet werden, von denen aber das erstere nicht für sich, sondern nur bei Gegenwart des Hydrosols der Zinnsäure beständig ist. Dieses erhält man, wenn man eine sehr verdünnte Zinnchloridlösung in sehr schwaches Ammoniak giesst, bis der erhaltene Niederschlag sich nur träge auflöst; man fügt noch Wasser hinzu, bis Alles wieder gelöst ist und dialysirt. Das so erhaltene Hydrosol (mit 5.164 g SnO_2 im Liter) zeigte im wesentlichen die Eigenschaften des gelösten Goldpurpurs und kann in diesen leicht übergeführt werden, wenn man es mit wenig Goldchlorid und dann mit Zinnchlorür vermischt.

Foerster.

Ueber phosphorsaures Eisenoxyd, von E. A. Schneider (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 5, 84—87). Trägt man unter gelindem Erwärmen phosphorsauren Kalk in Eisenchloridlösung so lange ein, als er aufgenommen wird, und unterwirft die erhaltene gelbliche Flüssigkeit der Dialyse, so erhält man nicht das erwartete Hydrosol des Ferriphosphats, sondern, sobald nur noch wenig Salzsäure vorhanden ist, gerinnt die Lösung zu dem braungelben Hydrogel des genannten Salzes, welches seiner Zusammensetzung nach schwach basisch ist. In Ammoniak löst sich das Hydrogel klar auf, und bei der Dialyse dieser Lösung verliert der Inhalt des Dialysators ständig an Phosphorsäure. Durch Kalilauge wird das Hydrogel in schwach phosphorsäurehaltiges körniges Eisenoxyd verwandelt, während fast alle Phosphorsäure in Lösung geht; dadurch ist ein einfaches Mittel für die Zerlegung des Eisenphosphates gegeben. Dieses erwies sich auch als in humussaurem Ammonium löslich; Verf. betont die nicht unbeträchtliche Wichtigkeit dieser Thatsache für die Agriculturchemie.

Foerster.

Zur Frage nach der Existenzfähigkeit der salpetrigen Säure in wässriger Lösung, von L. Marchlewski (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 5, 88—91). Wässrige Lösungen von reinem Salpetrigsäure-

anhydrid, in welchen auch der Gesamtstickstoffgehalt gleich demjenigen an Salpetrigsäurestickstoff gefunden wurde, erwiesen sich als elektrisch leitend. Da dies nur daher rühren kann, dass H- und NO₂-Ionen in der Lösung vorhanden sind, so erscheint dadurch die Existenz der salpetrigen Säure in wässriger Lösung sehr wahrscheinlich.

Foerster.

Ueber Borcarbid, von O. Mühlhäuser (*Zeitschr. f. anorgan. Chem.* 5, 92—93). Ein Gemisch von 100 Thln. B₂O₃ und 160 Thln. C wird im elektrischen Ofen um einen die Elektroden verbindenden Kohlekern geschichtet und durch einen Strom von 350 Amp. und 50 V. bis zur Beendigung der Gasentwicklung erhitzt. Die entstandene graphitähnliche Masse wird geglüht, alsdann mit Salzsäure, Flusssäure und Schwefelsäure ausgezogen und stellt dann Borkohlenstoff C₂B₂ vor. Dieser hat Farbe und manche andere äussere Eigenschaft mit dem Graphit gemeinsam; in starker Hitze ist er schmiedbar und walzbar und schmilzt bei sehr hoher Temperatur; sehr leicht verbrennt er, wenn er mit Bleichromat gemischt ist (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 764).

Foerster

Notiz über Stereoisomerie von Stickstoffverbindungen, von S. U. Pickering (*Journ. chem. Soc.* 1893, 1, 1069—1075). Schotten.

Ueber das Trihydrat des Jodlithiums von A. Thirsoy, (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1893, 1, 467—473). Bei der Annahme, dass die Halogene siebenwerthig sind, erscheint das Trihydrat des Jodlithiums, LiJ . 3H₂O als einfachster Repräsentant eines Haloïdsalzes eines einwerthigen Metalles, welches der Grenzform RH₄(OH)₃ = RH . 3H₂O entspricht (*diese Berichte* 26, Ref. 762). Man erhält dieses Trihydrat, wenn eine zunächst durch Eindampfen eingeeengte Lösung von Jodlithium im Exsiccator über Schwefelsäure bei 0° krystallisirt. Die nadelförmigen, biegsamen Krystalle schmelzen bei 72°. Aus absolutem Alkohol lassen sie sich unverändert umkrystallisiren, ohne die drei Moleküle Krystallisationswasser zu verlieren. Auch aus einer mit Jodwasserstoffgas gesättigten, concentrirten, wässrigen Lösung des Salzes krystallisirt das Trihydrat aus. Diese feste Bindung der drei Wassermoleküle erklärt sich durch die bedeutende Lösungswärme des wasserfreien Jodlithiums in Wasser (14886 cal.). Bei 120° verliert das Trihydrat langsam sein Wasser und zwar ein Molekül leichter, als die beiden anderen, aber beim Erkalten des geschmolzenen Salzes erscheinen wieder die charakteristischen Nadeln des Trihydrats. Der Siedepunkt liegt bei etwa 200°. Das Hydrat des Jodlithiums ist bedeutend beständiger, als die Hydrate des Brom- und Chlorlithiums, was sich gegenwärtig auch aus der allgemeinen Abhängigkeit der Beständigkeit der Hydratformen von den Atomgewichten der Halogene ableiten lässt.

Ueber die artesischen Wasser in St. Petersburg, von Th. Grosset (*Bull. de l'Acad. des sciences de St. Petersbourg* 1893, XIII, 289—319). Der im Sommer 1892 im Hofe des Technologischen Instituts erbohrte artesische Brunnen giebt bei einer Tiefe von 553 Fuss täglich etwa 250000 Hektoliter Wasser von der Temperatur 11.1⁰ und dem spec. Gew. 1.0029 (bei 18⁰). Die chemische Analyse ergab in 100000 Theilen Wasser:

als directes Resultat:	als daraus berechnet:
Chlor 229.401	Chlornatrium 319.000
Brom 0.640	Chlorkalium 2.921
Schwefelsäureanhydrid 0.468	Chlormagnesium 25.986
Kohlensäure 11.255	Chlorcalcium 23.314
Salpetersäureanhydrid 0.736	Brommagnesium 0.738
Kieselensäure 0.700	Salpetersaures Kalium 1.378
Eisenoxydul 0.502	Kohlensaures Natrium 1.864
Kalk (im Ganzen) 17.102	Kohlensaures Calcium 9.041
Magnesia 11.175	Schwefelsaures Calcium 0.646
Baryt 0.168	Schwefelsaures Baryum 0.256
Kali 2.488	Eisenoxyd 0.558
Natron 170.180	Kieselensäure 0.700
	Summa 386.402

Der bei 180⁰ getrocknete Rückstand wog 388.233. Das gleichzeitige Vorhandensein von kohlensaurem Natrium neben Chlorcalcium nimmt Verf. zur Erklärung der alkalischen Reaction des Wassers an. Wie aus einer Vergleichung der vorliegenden mit den noch vorhandenen Analysen von sieben anderen Brunnen St. Petersburgs hervorgeht, zeigt die Zusammensetzung der artesischen Wasser dieser Stadt beträchtliche Differenzen.

Jawein.

Organische Chemie.

Ueber die Oxydation der fetten Oele, von W. Fahrion (*Chem.-Ztg.* 17, 1453 und 1848—1850). Um die Oxydirbarkeit von fetten Oelen an der Luft zu bestimmen, lässt man gewisse Mengen derselben von Sämschleder absorbiren und hängt dann dieses an der Luft auf. Während Thran oder Leinöl schon nach einigen Tagen das Maximum der Gewichtszunahme erreichten, erlangten andere Oele ein solches viel später und in geringerem Betrage: bei Sesamöl betrug nach 3 Wochen die maximale Gewichtszunahme weniger als die Hälfte